

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-21604

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 13/00識別記号  
1 0 2庁内整理番号  
7433-4D

⑭ 公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑮ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

⑯ 特 願 昭54-95086

⑰ 発 明 者 栗原 優

⑱ 出 願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 植村忠廣

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

㉑ 発 明 者 春宮紀穂

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

## 2. 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする銀錯塩合体からなる半透性薄膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、被処理液に硫酸、塩化硫酸塩およびまたは亜硫酸カスならびに重金属イオンの副銷剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は特定の半透性複合膜を用いて逆浸透法により被処理液を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、酢酸セルロース膜に代表されるロブ (Loeb) 膜とポリスルホン、窒素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなどからなる支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールの銀錯塩合体からなる薄膜を設けた複合膜 (米国特許第3926798号)、ポリアミド系支持体膜上に亜硝酸ポリニチレンイミンからなる隔壁層を設けた半透性複合膜 (特開昭52-12748号公報) などに代表される半透性の複合膜 (コンポジット・メンブラン) が知られているが、特許従前の複合膜は酢酸セルロース系のロブ型膜に比べて、酸、アルカリおよび塩化物による加水分解を受け難く、電解による膜性能の低下がないこと、さらに支持体膜と隔壁層を構成する半透性薄膜をそれぞれ独立して合成し、両者の間に接合剤を用いて接合する構造を有する。



THEICを用いた場合には、THEICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、酸触媒として硫酸を加え、140℃で10分間加熱後減圧下で生成水を含む系内の水を除去することにより、THEICの分子間縮合物が得られる。

出発原料の一つであるニボキシ化合物の具体例としては、ユチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、イノシトールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シユウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、フタルテトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

酸触媒としては、硫酸が最も好ましいが、その他にメチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸、塩酸等も使用できる。反応成分と酸触媒との重量比は、その割合により最適化することが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

- 7 -

#### 発明56- 21604 (3)

用いた場合には1:0.5~1:1程度とするのが良い。

溶液には前記の反応成分、酸触媒、水もしくは水溶性有機溶剤の他に、支持体を劣化させない溶媒（ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等）が加えられてもよく、また支持体腐蝕の抑制性を向上させて腐蝕を均一に付着させるために界面活性剤（例えばアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤）などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのようなフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる薄膜を障壁膜として設けた半導体装置の迅速した製造的分解能を長期間に亘って維持するため、海水や工業用水などの被処理溶液中に亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガスおよび亜硫酸イオン封鎖剤を添加するものである。

ここで、亜硫酸塩としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウムなどを例示することができ、また重亜硫酸塩としては

- 8 -

重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルシウムなどを例示することができるが、好ましくは、重亜硫酸ソーダ（Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）が良い。

また、重金属イオン封鎖剤としては、鉄、銅、ニッケル、マンガンなどの遷移金属イオンに配位するもの、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、クエン酸、酢酸、ユトリコ三酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、0-フェナントロリン、エドキシルアミン等があり、好ましくは、アミノ基とカルボン酸基を含むヤレート配位子を有するEDTA、酢酸などの多価酢酸、クエン酸などのヒドロキシン酸が良い。

被処理液への亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩の添加は、被処理液中に含まれる腐食

性添加物を決定するのがよいが、通常の海水の場合には10~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲量でよい。

本発明によつて、A系被処理体の機械的強度が長期間に亘って低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、A系被処理体は被処理液中に亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩と並びに重金属イオン封鎖剤を添加しなければ、被処理液中に腐蝕含有されていなくてもその機械的強度が低下することを考えれば、被処理液中の腐蝕含有に起因する腐蝕の劣化が生じると考えられる。もちろん、亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩と重金属イオンをそれぞれ単独で被処理液中に添加しても、A系被処理体の機械的強度の低下を止められないが被処理液

は装置上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに驚くべきことには、本発明においては、必ずしも処理原液中の溶存酸素量に見合う量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩を添加しなくても重金属イオン錯体が共存すれば、FAM系複合膜の膜性能の低下を顕著に抑制できるという点であり、したがって、亜硫酸塩および/または亜硫酸塩の添加量を可及的に減少することができ

る。

これに対して本発明によれば、  
(i) 処理率が少なくとも98%、透過水通量が少なくとも $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ という優れた選択分離能を有するFAM系複合膜を用いて被処理原液を長時間被体分離しても、その初期の膜性能が実質的に低下しない。

(ii) 被処理原液にあらかじめ所量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩をらびに重金属イオン錯体を添加しておくだけで継続的に長時間被体分離過程を行えばよく、操作が簡便で、指

-11-

#### 実施例56- 21004(4)

別装置を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

などFAM系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

5.5%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)、50 ppmの亜硫酸塩ナトリウムを含む水溶液をpH 6.5に調整して、逆浸透膜の許容原水とし、循環方式で、スルホン化ポリフルフリルアルコール系逆浸透膜(米国特許 第3,726,798号によつて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の性能は、食塩排除率99.37%、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率99.38%、透水量 $0.29 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ とほとんど変化しなかつた。この間原水は約4日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

-12-

#### 比較例1

EDTAを全く加えない以外は、実施例1と同じ膜、同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.40%、透水量 $0.28 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は2000時間後、食塩排除率97.7%、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ となり、食塩排除率は低下した。

#### 実施例2

実施例1のEDTAの代わりにクエン酸500 ppmを加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.35%、透水量 $0.25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は、3000時間後も実質的に維持された。

#### 比較例2

実施例1において、亜硫酸塩ナトリウムを加え

つた。

特許代理人 東レ株式会社

昭 61.9.10 発行

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95086 号(特開昭  
56-21604 号, 昭和56年 2月28日  
発行 公開特許公報 56-217 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

| Int. Cl. 1 | 識別記号 | 庁内整理番号  |
|------------|------|---------|
| B01D 13/00 | 102  | 9014-40 |

## 明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩  
および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜  
硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」  
と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリ  
アミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の  
文章を挿入します。
- 「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって  
亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取  
り扱い上亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの

## 手続補正書

昭和 年 61.6.18 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和54年特許願第95086号

## 2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊藤昌高

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

および「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

## 別 紙

## 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に障壁層としてフルフリルア  
ルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透  
性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離す  
るに際して、被処理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、  
亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに  
重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とす  
る半透性複合膜による液体分離法。